LAYERED FILM FOR BATTERY ENCLOSING BODY

Patent Number:

JP10308198

Publication date:

1998-11-17

Inventor(s):

SASAYAMA MASAAKI;; NAMIKATA TAKASHI

Applicant(s):

ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP10308198

D10209109

Application Number: JP19970115428 19970506

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01M2/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a short circuit between terminals through a metallic layer by arranging a resin layer which has respectively a tensile elastic modulus and/or a compression elastic modulus of a layered film not less than a specific range so as to be sandwiched between a metallic layer and a thermally welding resin layer.

SOLUTION: A resin layer which has high mechanical strength and has a tensile elastic modulus not less than 300 kg/mm<2> and/or a compressive elastic modulus not less than 50 kg/mm<2> , is arranged so as to be sandwiched between a metallic layer and a thermally welding resin layer. A polyester resin layer and an aromatic polyamide resin layer are desirable. A polyethylene terephthalate film has a tensile elastic modulus not less than 400 kg/mm<2> , and is desirably used as a polyester resin film. A thickness of the resin film is desirable to be 10 to 50 &mu m. The resin film has electric insulating performance, and volume resistivity is set not less than 10<6> &Omega .cm. Therefore, weight reduction and high capacity of a battery are realized, and stability and safety are also improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-308198

(43)公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁶

H01M 2/02

// B 3 2 B 15/08

識別記号

FΙ

H01M 2/02

K

B 3 2 B 15/08

R

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-115428

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

(22)出願日

平成9年(1997)5月6日

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 笹山 昌聡

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業

株式会社内

(72)発明者 南方 尚

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業

株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池外装体用積層フィルム

(57)【要約】

【課題】 軽量性、電池性能安定性、安全性に優れ、生産上の故障率の低い電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにおいて、引張り弾性率が300kg/mm²以上および/または圧縮弾性率が50kg/mm²以上の樹脂層を上記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特徴とする電池外装体用積層フィルム並びにそれを用いた電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにおいて、引張り弾性率が300kg/mm²以上および/または圧縮弾性率が50kg/mm²以上の樹脂層を上記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特徴とする電池外装体用積層フィルム

【請求項2】 金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が400kg/mm²以上および/または圧縮弾性率が50kg/mm²以上のポリエステル系樹脂層であることを特徴とする請求項1記載の電池外装体用積層フィルム。

【請求項3】 金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が300kg/mm²以上および/または圧縮弾性率が50kg/mm²以上の芳香族ポリアミド系樹脂層であることを特徴とする請求項1記載の電池外装体用積層フィルム。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の電池用外装体 用積層フィルムでパッケージされてなる電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は電池外装体材料であるフィルム材料に関する。

【従来の技術】携帯機器などの電池応用機器の軽量化、 薄型化に伴い、搭載する電池の軽量化、高容量化が図ら れてきた。例えばリチウム電池は、リチウムの卑な酸化 還元電位を利用した高容量の電池として数多く使用され ている。従来、これらの電池の外装体には金属板を材料 とし、用途に応じて円筒型、角型、コイン型などに成形 された容器が用いられてきた。しかしながら、金属板を 用いた場合は軽量化ならびに形状の自由度において限界 がある。これに対し、金属箔と樹脂フィルムを主体とし た偏平電池が特開昭60-100362号公報に、金属 箔と熱融着性フィルムからなるラミネートフィルムを用 いた固体電解質電池が、特開昭60-49568号公 報、特開昭60-65442号公報などに開示されてい る。この場合、金属箔は外部端子を兼ねておらず、ガス 遮蔽材として用いられており、金属箔/熱融着性フィル ムの2層、あるいは樹脂フィルム/金属箔/熱融着性フ ィルムの3層からなり、熱融着性フィルムの内側から8 USフィルム等により端子を外部に取り出している。ま た集電体を兼ねた金属板で間に熱融着性樹脂を挟む薄型 電池が特開平4-51455号公報、特開平4-106 867号公報などに開示されている。一方、金属板を用 いた電池では外装体が端子をかねており、電池内部にお いて発電要素から外装体兼端子へ接続されている。正極 端子、負極端子の間の絶縁はガラス性ハーメチックシー ル、あるい絶縁性樹脂を外装体兼外部端子の間に挟むこ とにより保たれている。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属層と熱融着性樹脂層を有するラミネートフィルムからなる

外装体でバッケージされた電池においては、該外装体の 外側が絶縁性樹脂フィルムで被覆されている場合におい ても外部端子の間で短絡している現象が見られることが ある。これはラミネートフィルムを熱封止する際に、金 **属端子の微小な突起あるいは凹凸が、該熱融着性樹脂層** を突き抜けて金属層に接触することにより、金属層を介 して正極端子と負極端子が短絡することが原因である。 このような短絡が起こると、電池を充電する時に電位が 上がらない。また、熱融着性樹脂層を突き抜けてはいな いまでも、薄くなっている場合もあり、そのような場合 には充電状態で衝撃等により短絡して発熱するなどの問 題が生じることもある。一方、金属層を有しない場合 は、ガス遮蔽性、特に水蒸気に対する遮蔽効果が著しく 低下する。このためリチウム電池などでは電池性能が大 きく劣化する問題が生じる。従って、電池用外装体用積 層フィルムにおいては金属層は必須である。本発明は、 金属層を介した端子間の短絡を防止し、安全性、安定性 の高い電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池の軽 量化、高容量化の手段として、金属層と熱融着性樹脂層 を有する積層フィルムを外装体とする電池について鋭意 検討を進め、上記したように、熱融着して封止する際に 生じる金属層を介した端子の短絡の問題を明らかとし、 その解決方法として、外装体の金属層と熱融着性樹脂層 との間に機械的強度の高い樹脂層を設けることを見出 し、本発明を完成した。即ち本発明は、(1) 少なく とも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにお いて、引張り弾性率が300kg/mm²以上および/ または圧縮弾性率が50kg/m/m²以上の樹脂層を上 記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特 徴とする電池外装体用積層フィルム、(2) 金属層と 熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾 性率が400kg/mm²以上および/または圧縮弾性 率が50kg/mm²以上のポリエステル系樹脂層であ ることを特徴とする上記(1)の電池外装体用積層フィ ルム、(3) 金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設 ける樹脂層が、引張り弾性率が300kg/mm²以上 および/または圧縮弾性率が50kg/mm²以上の芳 香族ポリアミド系樹脂層であることを特徴とする上記1 の電池外装体用積層フィルム、(4) 上記(1)、 (2) 又は(3) の電池用外装体用積層フィルムでパッ ケージされてなる電池、を提供するものである。以下、 本発明を詳細に説明する。本発明の電池外装体用積層フ ィルムは、少なくとも金属層と熱融着性樹脂層とを有 し、さらに両層の間に機械的強度の高い樹脂層を挟んで 設けてなる積層体であって、好ましくは4層以上で、最 外側に絶縁性樹脂層、最内側に熱融着性樹脂層を有し、 間に金属層を有し、金属層と熱融着性樹脂層との間に機 械的強度の高い樹脂層を有するものである。最内側の熱 融着性樹脂層に用いられる熱融着性樹脂としては、ポリー エチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリス チレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ アミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカー ボネート、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂が 挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリエチレ ン、アイオノマー樹脂、ボリプロピレンは電極端子密着 シール性が高く、電池用外装体に好ましく用いられる。 また、積層した層と層との密着性や電極端子との密着性 向上のため熱融着性樹脂フィルムの表面を酸化処理、コ ーティングなどを施すことができる。融着時の強度と軽 量化のバランスから、熱融着性樹脂層の厚さは30 μm 以上、100μm以下が好ましい。さらには30μm以 上、70μm以下が好ましい。本発明において用いられ る金属層の金属としては、金属アルミニウム、アルミニ ウム合金、SUS、N i 等が挙げられる。これらの中 で、金属アルミニウムおよびアルミニウム合金が、軽量 かつ加工性に優れるため好ましい。該金属層の厚さは、 水蒸気遮蔽効果と軽量化のバランスから、7µm以上、 30μm以下が好ましく、さらに好ましくは10μm以 上、25 μm以下である。該金属層は、シート形状で熱 可塑性樹脂フィルムとラミネートする方法、または蒸着 法などで形成される。本発明においては、金属層と熱融 着性樹脂層の間に、機械的強度の高い、すなわち引張り 弾性率が300kg/mm²以上および/または圧縮弾 性率が50kg/mm² 以上の樹脂層を挟んで設けるこ とが必要である。金属層と熱融着性樹脂層の間にはさむ 機械的強度の高い樹脂層形成に用いられる樹脂フィルム としては、芳香族系ポリアミド樹脂フィルム、ポリエス テル系樹脂フィルム、ガラス繊維含有ナイロンフィル ム、セロハン、二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム 等が挙げられる。芳香族系ポリアミド樹脂フィルムとし て、具体例をあげれば、カプトン(東レ(株)製 商品 名)、アラミカ(旭化成工業(株)製 商品名)等が挙 げられる。中でも、アラミカは、引張り弾性率1000 kg/mm²、圧縮弾性率100kg/mm²以上で、 機械的強度に非常に優れることから好ましく用いられ る。ポリエステル系樹脂フィルムとしては、ポリエチレ ンテレフタレートフィルムが引張り弾性率400kg/ mm² 以上であり、好ましく用いられる。該樹脂フィル ムは、金属端子の突起が突き抜けないために、引張り弾 性率は300kg/mm²以上および/または圧縮弾性 率50kg/mm²以上であることが必要であり、好ま しくは引張り弾性率は350kg/mm²以上および/ または圧縮弾性率70kg/mm²以上である。さらに 好ましくは引張弾性率400kg/mm²以上および/ または圧縮弾性率100kg/mm²以上である。ま た、該樹脂フィルムの厚さは、1μm以上、50μm以 下が好ましく、さらに好ましくは10μm以上、50μ m以下である。本発明で用いられる樹脂フィルムは電気 絶縁性であり、体積抵抗率は106 Ω·cm以上である

.

ことが好ましい。本発明において、最外側に絶縁性樹脂 層を設けることができ、前記したように好ましい態様で ある。該絶縁性樹脂層に用いられる絶縁性樹脂として は、セロハン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレー ト、塩化ビニリデン系ポリマー、芳香族ポリアミド、ボ リカーボネート、さらには、塩化ビニリデンコートされ たナイロン、ボリエチレンテレフタレート、ポリプロピ レン、およびフェノール樹脂、フッ素樹脂等が挙げられ るが、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビ ニリデン系ポリマー、芳香族ポリアミド、塩化ビニリデ ンコートされたナイロン、ポリエチレンテレフタレート が、機械的強度が強いことから好ましく用いられる。該 絶縁性樹脂層の厚さは機械的強度と軽量化のバランスか ら、10µm以上、50µm以下であることが好まし く、10μm以上、30μm以下がさらに好ましい。本 発明の電池外装体用積層フィルムを製造する方法とし て、ウェットラミネーション、押し出しコーティング、 共押し出しラミネーション、ドライラミネーション、ホ ットメルトラミネーション、ヒートラミネーション等が 挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものでは ない。例えば、シート同士を加熱ラミネート融着させる 方法、ポリエチレン、ポリプロピレン等の低融点のフィ ルムを間に挟む方法などが挙げられる。また、湿気硬化 型ウレタン化ポリエーテル、湿気硬化型ウレタン化ポリ エステル、ウレタン化ポリエーテル、ウレタン化ポリエ ステル、ポリエステルポリオール、ポリイソシアネート 等の接着剤を用いることもできる。この他、ホットメル ト接着剤を間に入れる方法、基材上にポリマー溶融体を キャストまたは押し出し成膜する方法、ポリマー溶液や 液体状態のポリマー前駆体をキャストする方法が可能で ある。この積層フィルム構造および製造方法はパッケー ジに必要な透水バリア性、封止方法、電極端子の密着性 を考慮して決定することができる。本発明の電池外装体 用積層フィルムの積層構造の具体例として、ポリエチレ ンテレフタレート/アルミニウム/芳香族ポリアミド/ ボリプロピレン、延伸ナイロン/アルミニウム/芳香族 ポリアミド/ポリエチレン、芳香族ポリアミド/アルミ ニウム/芳香族ポリアミド/アイオノマー樹脂、ポリエ チレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテ レフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタ レート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテ レフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレン/アルミ ニウム/ガラス繊維含有ナイロン/ポリプロピレンなど を挙げることができる。また、アルミニウム層//熱可 **塑性樹脂層のユニット積層体をさらに積層した構造体を** 用いることもできる。さらに、上記積層フィルムのアル ミニウム層の一部を除去した積層フィルムも、本発明の 電池外装体用積層フィルムとして利用可能であり、この アルミニウム層を含まない部分で電極端子部を封止す る。本発明の電池外装体用積層フィルムからなる電池外 装体でパッケージし、電池を製造ことが出来る。該電池 外装体のシール方法として、ヒートシール、インパルス シール、スピンウェルドなどの摩擦熱による方法、レー ザー、赤外線、ホットジェットなどの外部加熱、高周波 シール、超音波シールなどの内部加熱法、ポリビニルア ルコール系、オレフィン系、ゴム系、ポリアミド系など のホットメルト接着剤を用いることができる。いずれの シール方法を用いるかは、外装体を構成するポリマー積 層体材料の種類や構造を勘案して決定すれば良い。ま た、接着剤、粘着剤などによりポリマー積層体材料間を 接合させてパッケージすることもできる。本発明の電池 外装体用積層フィルムにおける透水量は1g/m²・2 4 h r 以下である。この透水量は非水電池としては低い ことが好ましく、好ましくは $0.2g/m^2 \cdot 24hr$ 以下、さらに好ましくは0.1g/m²・24hr以下 である。透水量1 g/m² · 24 h r を超える電池外装 体材料を用いた電池は電池外装体内部の電池構造要素が 吸水により劣化し、電池容量低下をともなうため好まし くない。また、この吸水によって内部の電解質材料が分 解しガス発生を伴うことがあり好ましくない。この透水 量は、パッケージ内部に無水塩化カルシウムなどの吸水 材料を封入し、所定の雰囲気で保持した後重量増加を計 測して求めることができる本発明をリチウム電池に用い る場合、正極集電体としてはアルミニウムが用いられ、 負極集電体としては銅、ニッケルが用いられる。端子に はSUS、ニッケル、アルミニウム、銅が用いられる。 また、正極材に用いられる活物質として、LiCoO2 等のアルカリ金属遷移金属複合酸化物、MnO2などの 他の金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、V2 O5 等のバナジウム酸化物、Cr2O5等のクロム酸化物、 TiS₂、MoS₂、FeS₂等の遷移金属ジカルコゲ ナイト、NbSe。等の遷移金属トリカルコゲナイト、 シュブレル相(AxMo₆ Y₈ , A=Li, Cu, Y= S、Se)等が用いられる。負極材に用いる活物質とし ては、金属リチウム、リチウム合金、ニードルコーク ス、グラファイト等のリチウムを吸蔵することが可能な 炭素材料、Si_x Sn_{1-x} O₄ などの複合酸化物、リチ ウムをドープし、かつ脱ドープしうる導電性ポリマー等 が用いられる。電極間のイオン移動媒体としてカーボネ ート系リチウム塩溶液、ゲル系電解質、固体電解質を用 いることができる。このうち、ゲル系電解質の高分子材 料として、ポリ弗化ビニリデン系重合体、ポリアクリロ ニトリル系重合体等が用いられ、有機溶媒としてエチレ ンカーボネート、プロピレンカーボネート、ケーブチロ ラクトン、1、2ージメトキシエタン、テトラヒドロフ ラン等が用いられ、溶質として、LiClO4、LiP F_6 、 $LiBF_4$ 等が用いられる。以上のように本発明 の電池は軽量性、電池性能安定性、安全性に優れ、生産 上の故障率を低くできることなど工業上好ましい。

【発明の実施の形態】以下、本発明の電池について実施

例に基づいて説明する。

【実施例1】6cm×50cmのLiCoO2 からなる 正極と7cm×52cmのポリ弗化ビニリデン(アトケ ム社製 Kynar2850 商品名)を1.5Mのし iBF。/エチレンカーボネート、プロピレンカーボネ ート、アーブチロラクトンの1:1:2混合溶液で膨潤 させたゲル電解質、6cm×50cmのカーボンからな る負極を積層し、正極、負極それぞれからSUS製フィ ルムで端子をとり5つ折りとした。該積層体を7cm× $13cm \times 0$. 5cmのポリエチレンテレフタレート/ アルミニウム/芳香族ポリアミド/ポリエチレン(PE T/A1/PPTA/PE) (旭化成ポリフレックス (株)製)の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の 厚みはそれぞれ、 12μ m、 9μ m、 25μ m、 60μ mである。芳香族ポリアミドフィルムはアラミカ(旭化 成(株)製 商品名)25μmを用いた。定速伸長型伸 度測定器(島津製作所製 DSS-500)を用いて引 張り弾性率を測定したところ、1500kg/mm2で あった。また、圧縮弾性率は200kg/mm2であっ た。PET/A1、A1/PPTAはドライラミネーシ ョンにより接着した。PET/AI/PPTA/PE積 層フィルムの袋の口を120℃、6秒間加熱することに より封口した。同様にして電池を5個作成した。電池充 放電特性測定装置(北斗電工(株)製 HJ-101S M6)を用いて充放電を行ったところ、5個とも短絡は おきず、得られた電池の放電は容量は900mAhであ り、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【実施例2】実施例1で用いたポリ弗化ビニリデンから なるゲル系電解質の代わりに、架橋したポリアクリロニ トリルに1.5MのLiBF4/エチレンカーボネー ト、プロピレンカーボネート、ケーブチロラクトンの 1:1:2混合溶液を膨潤させたゲル電解質を用いて、 実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該 積層体を7cm×13cm×0.5cmの延伸ナイロン **/アルミニウム/アラミド/ボリプロピレン(ON/A** 1/PPTA/CPP)(旭化成ポリフレックス(株) 製)の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みは それぞれ、15μm、9μm、25μm、40μmであ る。PPTAは実施例1と同様のフィルムを用いた。○ N/A1/PPTA/CPP積層フィルムの袋の口を、 140℃、6秒加熱することにより封口した。同様にし て電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を 行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の 放電は容量は900mAhであり、短絡による放電容量 の低下はみられなかった。

【実施例3】実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該積層体を7cm×13cm×0.5cmのポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン(PET/PE/A1/PET/PP)(旭化成ポリフ

レックス(株)製)の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、 12μ m、 20μ m、 25μ m、 12μ m、 40μ mである。定速伸長型伸度測定器(島津製作所製 DSS-500)を用いてPETフィルムの引張り弾性率を測定したところ、400k g/mm²であった。PET/PE/A1/PET/PP積層フィルムの袋の口を、140C、6秒加熱することにより封口した。同様にして電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は900mAhであり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【実施例4】実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該積層体を7cm×13cm×0.5cmのボリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ガラス繊維含有ナイロン/ポリプロピレン(PET/A1/Ny/PP)(他化成ポリフレックス(株)製)の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、12μm、9μm、30μm、40μmである。ガラス繊維含有ナイロンは33%ガラス繊維含有レオナ(旭化成工業製 商品名)よりキャストしたフィルムを用いた。定速伸長型伸度測定器(島津製作所製 DSS-500)を用いて引張り弾性率を測定したところ、600kg/mm²であった。PET/A1/Ny/CPP積層フィルムの袋の口を、140℃、6秒加熱することにより封

口した。同様にして電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は900mAhであり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【比較例1】ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレン (PET/A1/PE) 積層フィルムを用いて、実施例1と同様にして電池を5個作成した。5個のうち4個は端子間の電位がゼロであり、充電を行ったが電位は上がらなかった。ポリエチレンフィルムの引張り弾性率は90kg/mm²であり、圧縮弾性率は20kg/mm²であった。

【比較例2】ボリエチレンテレフタレート/アルミニウム/二軸延伸ボリプロピレン/無延伸ボリプロピレン (PET/A1/BOPP/CPP) 積層フィルムを用いて、実施例1と同様にして電池を5個作成した。該積層フィルムの各層の厚みはそれぞれ、 $12\mu m$ 、 $9\mu m$ 、 $25\mu m$ 、 $30\mu m$ である。5個のうち3個は端子間の電位がゼロであり、、充電を行ったが電位は上がらなかった。二軸延伸ポリプロピレンフィルムの引張り弾性率は250kg/ mm^2 であり、圧縮弾性率は48kg/ mm^2 であった。

【発明の効果】金属層を介した端子間の短絡を防止し、 安全性、安定性の高い電池を提供することが可能になっ た。